

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—96037

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/303  
41/54  
// B 01 J 27/10

識別記号 庁内整理番号  
7419—4H  
7419—4H  
7059—4G

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月7日  
発明の数 1  
審査請求 未請求  
(全 6 頁)

⑮ マロンジアルデヒドテトラアルキルアセター  
ルの製法

⑯ 特 願 昭57—199867

⑰ 出 願 昭57(1982)11月16日

優先権主張 ⑱ 1981年11月19日 ⑲ 西ドイツ  
(DE) ⑳ P3145709.6

㉑ 発 明 者 ハインツ・エツクハルト  
ドイツ連邦共和国6710フランケ  
ンタール・ヘスハイマー・シュ  
トラーセ50

㉒ 発 明 者 クラウス・ハルプリッター  
ドイツ連邦共和国6800マンハイ

㉓ 1 シュヴアルツワルトシュト  
ラーセ19

㉔ 発 明 者 ウォルフガング・ロール  
ドイツ連邦共和国6706ワツヘン  
ハイム・イン・デル・ドライシ  
ユビッツ13

㉕ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イッヒスハーフェンカールボッ  
シュストラーセ38

㉖ 代 理 人 弁理士 小林正雄

明 細 書

発 明 の 名 称

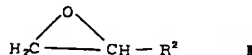
マロンジアルデヒドテトラアルキルアセ  
ターの製法

特 許 請 求 の 範 囲

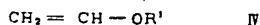
次 式



の 羧 酸 ア ル キ ル を、次 式

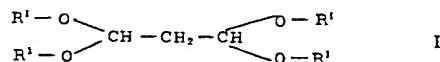


の オ キ シ ラ ン 及 び 次 式



(これらの式中 R<sup>1</sup>及び R<sup>2</sup>は後記の意味を有する)  
のアルキルビニルエーテルと、ほう素、アンチ  
モン(V)、鉄(III)、すず(II,IV)及び／又は亜鉛の  
ハロゲン化物の存在下に反応させることを特徴  
とする、ビニルエーテルを羧酸誘導体と接触反

応させることによる、次式



(式中個々の基 R<sup>1</sup>は同一でも異なつてもよく、  
アルキル基又はアルコキシ基により置換された  
アルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接する  
基 R<sup>1</sup>は基  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  であつてもよく、その場  
合の R<sup>2</sup>は水素原子又はアルキル基を意味する)  
で表わされるマロンジアルデヒドテトラアルキ  
ルアセターの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は新規なマロンジアルデヒドテトラア  
ルキルアセター、ならびに羧酸アルキル、オ  
キシラン及びアルキルビニルエーテルを、ほう  
素、アンチモン(V)、鉄(III)、すず(II,IV)及び／  
又は亜鉛のハロゲン化物の存在下に反応させる  
ことによる、マロンジアルデヒドテトラアルキ

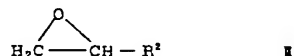
ルアセタールの製法に関する。

酸触媒の存在下にビニルエーテルをオルト羧酸エステルと反応させてマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールを得ることは、ホーベンワイル著メトードン・デル・オルガニツシエン・ヘミー、6/3巻、248頁により知られている。

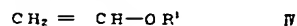
本発明者らは次式



の羧酸アルキルを、次式



のオキシラン及び次式

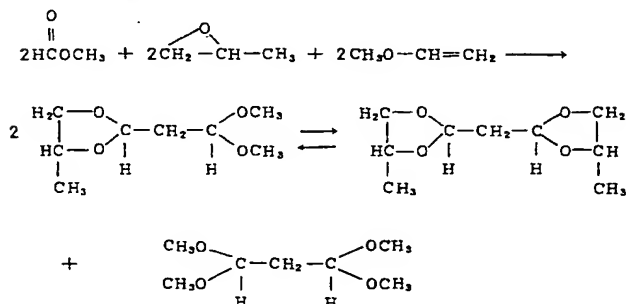


(これらの式中  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は後記の意味を有する) のアルキルビニルエーテルと、ほう素、アンチモン(V)、鉄(III)、すず(II, IV) 及び/又は亜鉛のハロゲン化物の存在下に反応させるとき、ビニ

- 3 -

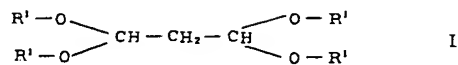
ルキル基を意味し、一対の基  $\text{R}^1$  は基  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$   $\begin{array}{c} | \\ \text{R}^2 \end{array}$  であつてもよく、その場合  $\text{R}^2$  は水素原子又は1個以上の炭素原子を有するアルキル基を意味する) の新規な 2-(2',2'-ジアルコキシエチル)-4-アルキル-(1,3)-ジオキシランを見出した。

反応は、羧酸メチル、2-メチルオキシラン及びメチルビニルエーテルを使用する場合について、下記の反応式により示される。



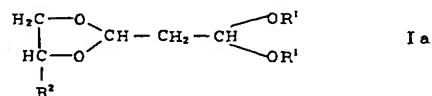
- 5 -

ルエーテルを羧酸誘導体と接触反応させることにより、次式



(式中個々の基  $\text{R}^1$  は同一でも異なつてもよく、アルキル基又はアルコキシ基により置換されたアルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接する基  $\text{R}^1$  は基  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$   $\begin{array}{c} | \\ \text{R}^2 \end{array}$  であつてもよく、その場合の  $\text{R}^2$  は水素原子又はアルキル基を意味する) で表わされるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールが有利に得られることを見出した。

さらに本発明者らは、次式



(式中個々の基  $\text{R}^1$  は同一でも異なつてもよく、アルキル基又はアルコキシ基により置換されたア

- 4 -

既知方法に比して本発明方法は、より簡単でより経済的な手段により、高収率かつ高純度でマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールを供給できる。

その他の利点は、その製造において多量の塩の生成、毒性の高い出発物質及び耐食性装置を必要とする、加水分解されやすいオルト羧酸エステルの使用と取扱いとが避けられることである。簡単な羧酸アルキルからの、本発明によるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタール(I)の製造には、すべてのオルト羧酸エステルの製造における欠点がない。

技術水準によれば、アルキルビニルエーテルを直接に羧酸アルキルに付加してマロンジアルデヒド誘導体を得られることは、予想されなかつた。前記の有利な結果も、すべて技術水準からは予測できなかつた。

出発物質 II、III 及び IV は化学量論量で又はいずれかの成分を他成分に対し過剰に、好ましくは出発物質 IV に対して出発物質 II を 0.5 ~ 3.0

モル特に1.0～2.0モルとして、及び／又は出発物質Ⅱを0.5～3.0モル好ましくは1.0～2.0モルとして反応させることができる。優れた出発物質Ⅱ、Ⅲ、Ⅳしたがって優れた目的物質Ⅰは、式中個々の基R'が同一でも異なつてもよく、それぞれ1～6個の炭素原子を有するアルキル基、又は1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基により置換された1～6個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接したR'が基 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ であつてもよく、このR'が水素原子又は1～6個の炭素原子を有するアルキル基を意味するものである。これらの基はなお反応条件下に不活性な基、たとえばそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよい。

たとえば次の羧酸アルキルⅡが用いられる。メチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー、三級ブチルー、ペンチルー又はヘキシルーホル

ミエート；アルキル基においてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、二級ブトキシ基又は三級ブトキシ基により置換された対応するホルミエート。

次の出発物質Ⅱが好適である。オキシラン、2-メチルー、2-エチルー、2-プロピルー、2-イソプロピルー、2-ブチルー、2-イソブチルー、2-二級ブチルー、2-三級ブチルー、2-ペンチルー又は2-ヘキシルーオキシラン。

出発物質Ⅳとしてはたとえば下記のものが用いられる。メチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー又は三級ブチルービニルエーテル；そのアルキル基においてメチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー又は三級ブチルーオキシ基により置換された対応するアルキルビニルエーテル。

— 7 —

触媒として用いられるハロゲン化物は、出発物質Ⅱに対し好ましくは0.05～5.0重量％特に0.1～1.0重量％の量で用いられる。ハロゲン化物の付加化合物、たとえば $\text{BF}_3\text{—HCOOCH}_3$ 及び $\text{BF}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ も使用できる。

$\text{BF}_3$ 及びその付加化合物が優れている。優れた実施態様においては、ほう素又はアンチモンのハロゲン化物が同時にただし別個に羧酸アルキルと共に、そして他の前記ハロゲン化物も同時であるが別個にアルキルビニルエーテルと共に、出発混合物に添加される。ハロゲン化物のうちでは、弗化物と塩化物が優れている。反応混合物に完全に又は部分的に溶解している触媒を中和するには、普通の有機又は無機の塩基（たとえば金属の酸化物、一炭酸塩、一水酸化物、一アルコラート、アミン、アミド）を用いることができる。

反応は通常は $-80 \sim +200^\circ\text{C}$ 好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 特に好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 特に $20 \sim 70^\circ\text{C}$ で、常圧、減圧又は加圧下に好まし

くは1～4バールの圧力で、連続的又は非連続的に実施される。 $0^\circ\text{C}$ と反応混合物の沸点との間の温度範囲で操作することが好ましい。溶剤としては、たとえば芳香族及び脂肪族の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル又はエーテルを使用できる。好ましくは反応を過剰の羧酸アルキル中で行い、<sup>それを</sup>溶剤として使用する場合には出発物質Ⅳの1モル当り出発物質Ⅱを5～4.0モル好ましくは10～20モル用いる。

反応は、触媒、出発物質Ⅱ、Ⅲ及びⅣ及び場合により有機溶剤の混合物を、1～15時間反応温度に保持して行うことができる。非連続操作では、好ましくは触媒を羧酸アルキル及び場合により溶剤と一緒に装入しておき、そしてオキシラン又は溶剤中のオキシラン溶液（羧酸アルキルを必含有することもある）を反応混合物に連続的に添加する。そのために必要な時間は、好ましくは10～600分間特に15～150分間である。次いで有利には溶剤及び過剰の羧

— 9 —

— 10 —

酸アルキルを蒸留により、反応混合物の沸騰温度が好ましくは50～80℃である間に除去する。この蒸留は本方法のため不可欠ではないが特に有利である。なぜならばこれによつて、回収される義酸アルキルと溶剤の精製を省略できるからである。

こうして得られた反応混合物に、アルキルビニルエーテルを、場合により溶剤と一緒に1～5時間好ましくは1～2時間かけて添加する。反応の終了後、好ましくは前記の塩基により触媒を中和し、目的物質を常法たとえば蒸留により単離する。蒸留に際しては、なお目的物質の残部を含む初留が得られ、好ましくはこれを次の反応で、アルキルビニルエーテルの添加に先立つて反応混合物に加える。この操作法は収率の向上を可能にする。

連続操作のための優れた実施態様は、好ましくは3個の反応器のカスケードで行われる。第一反応器へは、場合によりさらに溶剤を添加しながら、義酸アルキル中のオキシラン溶液と同

— 11 —

ルー(1,3)ージオキソランと、副生物たとえば1,1,3,3ーテトラメトキシプロパン、マロンジアルデヒド(ビスー1,2ープロピレンアセタール)、1ーメトキシプロボキシー1,3,3ートリメトキシプロパン又は2ー(2ーメトキシー2ーメトキシプロボキシエーテル)ー4ーメチルー(1,3)ージオキソランとの混合物大部分は目的物質Iであるが得られる。

本発明方法により製造できるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールは、染料、有害生物駆除剤及び医薬を製造するための価値の高い出発物質である。このアセタールは複素環化合物(たとえばピラゾール、イソオキサゾール、ビリミジン、2ーアミノビリミジン、ビリミドン)を合成するための中間生成物としても用いられ、それ自体も植物保護剤、染料及び医薬作用物質のための中間体として有用である。

下記実施例中の部は重量部を意味し、これは容量部に対してkg対%の関係にある。

— 13 —

特開昭58-96037(4)

時に溶剤中の $\text{BF}_3$ の溶液を添加する。好ましくは10～200分特に10～30分でよい滞留時間のうち、第一反応器から流出する反応混合物から、蒸留装置中で過剰の義酸アルキルと溶剤が除去される。この留出物を第一反応器に再供給すると共に、蒸留残渣を第二反応器に流入し、そこでアルキルビニルエーテルと混合する。同様に10～200分好ましくは30～60分でよい滞留時間のうち、反応混合物を好ましくは液状の前記塩基を用いて触媒を中和するため、第三反応器に送る。目的物質は普通の操作たとえば蒸留により単離される。目的物質が含まれる初留は、収率を高めるため好ましくは第二反応器に返送される。第一反応器からの反応混合物に前記蒸留を行うことを省略して、ここで過剰の義酸アルキルと溶剤を最終的に蒸留分離することも可能である。これは所望により精製したのち、第一反応器へ返送することができる。

目的物質Iとしては、一般に主生成物たとえば2ー(2',2'ージメトキシエーテル)ー4ーメチ

— 12 —

#### 実施例1

反応器に義酸メチル1000部及び $\text{BF}_3\cdot\text{HCOOCH}_3$ 1部を装入し、30℃に加温する。次いで30～32℃で3.5時間かけて、1,2ープロピレンオキシド100部及び義酸メチル100部からの混合物を添加する。さらに15分後に反応混合物に $\text{BF}_3\cdot\text{HCOOCH}_3$ 1部を混合し、25～32℃で2時間かけてメチルビニルエーテル81部及び義酸メチル50部からの混合物を添加する。次いで触媒を $\text{NaOCH}_3$ 5部を用いて中和し、反応混合物を分留すると、55～85℃/1ミリバールで純度83%の目的物質が171部(プロピレンオキシドに対して理論値の48%、メチルビニルエーテルに対しては理論値の59%)得られる。

目的物質Iは次の組成を有する。沸点30℃/1.3ミリバールの1,1,3,3ーテトラメトキシプロパン8%；沸点37℃/0.5ミリバールの2ー(2',2'ージメトキシエーテル)ー4ーメチルー(1,3)ージオキソラン64%；沸点50℃

— 290 —

— 14 —

／0.4ミリバールのマロンジアルデヒド（ビスー1,2-プロピレンアセタール）17%；沸点65～70℃／0.4ミリバールの1-メトキシプロポキシ-1,3,3-トリメトキシプロパン5%；沸点65～70℃／0.4ミリバールの2-（2-メトキシ-2-メトキシプロポキシエチル）-4-メチル-（1,3）-ジオキソラン6%。

#### 実施例2

反応器に酸メチル1000部及びBF<sub>3</sub>-HCOOCH<sub>3</sub>2部を装入し、30℃に加熱する。次いで30～32℃で1,2-プロピレンオキシド110部及び酸メチル50部からの混合物を2時間かけて添加し、70℃の沸騰温度迄反応混合物を蒸発濃縮する。次いで20～30℃で1時間かけてメチルビニルエーテル58部を導入し、触媒中和のためテトラメチルエチレンジアミン2部を添加したのち、実施例1と同様に反応混合物を蒸留すると、25～50℃／25ミリバールで初留46部、そして55～85℃／1ミリ

- 15 -

#### 実施例3

実施例2と同様に操作し、ただし初留をメチルビニルエーテル78部と混合し、そしてこの溶液を反応混合物に添加すると仕上げ処理のうち、初留51部及び粗製目的物質I（純度88%）232部が得られる。収率はプロピレンオキシドに対し理論値の60%、メチルビニルエーテルに対し理論値の89%である。目的物質の組成は、実施例2と同様である。

#### 実施例4

反応器に連続して、(a)酸メチル1110容量部／時、(b)酸メチル中のプロピレンオキシド50重量%の溶液141容量部／時、ならびに(c)酸メチル中のBF<sub>3</sub>の0.8重量%溶液76容量部／時を導入する。33℃における30分の平均滞留時間ののち、反応混合物を蒸留装置に流入し、そこで過剰の酸メチルを65℃で除去する。その際第一反応器へ再供給される留出物1110容量部／時と、第二反応器へ連続的にポンプ輸送される残渣217容量部／時と

- 17 -

特開昭58-96037(5)

バールで粗製の目的物質I（純度87.4%）179部（プロピレンオキシドに対し理論値の46%、メチルビニルエーテルに対し理論値の87.4%）が得られる。

純粋な目的物質の組成は下記のとおりである。

1,1,3,3-テトラメトキシプロパン（沸点：30℃／1.3ミリバール）4%；

2-（2',2'-ジメトキシエチル）-4-メチル-1,3-ジオキソラン（沸点：37℃／0.5ミリバール）76%；

マロンジアルデヒド（ビスー1,2-プロピレンアセタール（沸点50℃／0.4ミリバール）10%；

1-メトキシプロポキシ-1,3,3-トリメトキシプロパン（沸点65～70℃／0.4ミリバール）5%；

2-（2'-メトキシ-2'-メトキシプロポキシエチル）-4-メチル-1,3-ジオキソラン5%。

- 16 -

が得られる。同時にこの反応容器に、酸メチル中のメチルビニルエーテルの50重量%溶液70容量部／時を装入する。第二反応器からの反応混合物を、22～26℃での30分の平均滞留時間ののち第三反応器へ送り、そこで5時間の反応時間の間集積し、合計5容量部のテトラメチルエチレンジアミンを混合する。実施例1と同様にこの反応器からの排出物を蒸留すると、酸メチル630部、初留215部及び粗製目的物質I（純度87%）346部（収率：プロピレンオキシドに対し33%、メチルビニルエーテルに対し63%）が得られる。目的物質の組成は実施例2と同様である。

#### 実施例5

実施例4と同様に操作し、ただし蒸留を73℃で実施し（第一反応器へ導入される留出物1210容量部／時を得る）、メチルビニルエーテルの溶解のため実施例4からの初留を用いると、反応排出物の仕上げ処理ののち、酸メチル544部、初留248部及び粗製の目的物

- 18 -

質 I ( 純度 85.2% ) 560 部 ( 収率はプロピレンオキシドに対し 50%、メチルビニルエーテルに対し 70% ) が得られる。目的物質の組成は実施例 1 と同様である。

#### 実施例 6

実施例 4 と同様に操作し、ただしプロピレンオキシド溶液の代わりに炭酸メチル中の 50 重量%エチレンオキシド溶液 107 容量部/時<sub>A</sub>を用い、かつメチルビニルエーテル溶液を 40 容量部/時だけ使用すると、同様の仕上げ処理ののち、目的物質として、1,1,3,3-テトラメトキシプロパン、2-(2',2'-ジメトキシエチル)-(1,3)-ジオキソラン、マロンジアルデヒド-ビス-(エチレンアセタール)、1-メトキシ-エトキシ-1,3,3-トリメトキシプロパン及び 2-(2'-メトキシ-2'-メトキシ-エトキシエチル)-(1,3)-ジオキソランの組成 ( 実施例 2 におけると同様 ) を有する混合物が得られる。